

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-289177

(43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-084760

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.2001

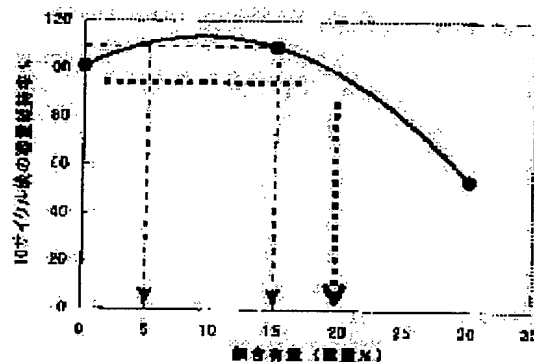
(72)Inventor : OKANO HIROSHI
OTA TAEKO
OSHITA RYUJI
NISHIMURA KOICHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ELECTRODE FOR IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a charge/discharge cycle life characteristics of a lithium secondary battery electrode which is formed by depositing an active material thin film whose main component is silicon on a collector.

SOLUTION: The active material thin film comprises silicon as a main component and is obtained by dissolving copper.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-289177
(P2002-289177A)

(43)公開日 平成14年10月4日(2002.10.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 2 9
	4/04		A 5 H 0 5 0
	4/62		Z
	10/40		Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-84760(P2001-84760)

(22)出願日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 岡野 寛

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 太田 妙子

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

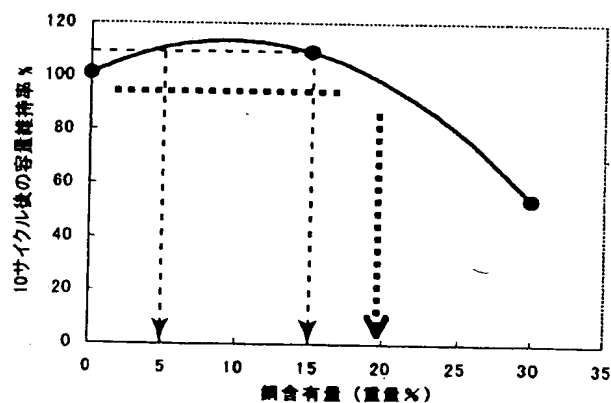
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 シリコンを主成分とした活物質薄膜を集電体上に堆積して形成したリチウム二次電池用電極において、充放電サイクル寿命特性を向上させる。

【解決手段】 活物質薄膜がシリコンを主成分とし、銅を固溶させた薄膜であることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体上に活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極であって、前記活物質薄膜がシリコンを主成分とし、銅を固溶させた薄膜であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項2】 前記活物質薄膜中の銅の含有量が20重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項3】 シリコンと銅が同時に堆積することにより前記活物質薄膜が形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項4】 前記活物質薄膜が、スパッタリング法、真空蒸着法、またはCVD法により形成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより電池特性の向上が図られている。

【0003】 負極活物質としてリチウム金属を用いると重量当たり及び体積当たりともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライド状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いる二次電池が報告されている (Solid State Ionics, 113-115, p57 (1998))。

【0004】 しかしながら、これらのリチウムと合金化する金属を負極材料として用いると、リチウムの吸蔵及び放出に伴い大きな体積膨張及び収縮が生じ、電極活物質が微粉化して集電体から剥離し、十分なサイクル特性が得られないという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本出願人は、スパッタリング法やCVD法により非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜を集電体である銅箔の上に形成したリチウム二次電池用電極が、大きな放電容量を示すとともに、良好な充放電サイクル寿命特性を示すことを見出した。

【0006】 本発明の目的は、シリコンを主成分とした

活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極において、充放電サイクル寿命特性をさらに向上させることができるリチウム二次電池用電極及びそれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、集電体上に活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極であり、活物質薄膜がシリコン (Si) を主成分とし、銅 (Cu) を固溶させた薄膜であることを特徴としている。

【0008】 本発明における活物質薄膜において、シリコンと銅は金属間化合物ではなく、固溶体を形成している。シリコンはリチウムと合金化する金属元素であり、銅はリチウムと合金化しない金属元素である。従って、シリコンからなる活物質薄膜中に銅が固溶体として含まれることにより、シリコン単体に比べてリチウムの吸蔵量が制限され、リチウムを吸蔵したときの体積膨張が抑制される。従って、充放電反応の際の体積の膨張及び収縮による応力を緩和することができ、活物質薄膜が集電体から剥離するのを防止することができる。従って、充放電サイクル寿命特性を向上させることができる。

【0009】 本発明において、活物質薄膜中の銅の含有量は20重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは15重量%以下である。銅の含有量が多くなり過ぎると、相対的にシリコンの含有量が低下するため、放電容量が低下する。また、銅の含有量は、5重量%以上であることが好ましい。銅の含有量が少なくなり過ぎると、充放電反応の際の体積の膨張及び収縮を抑制して、充放電サイクル寿命特性を向上させるという本発明の効果が十分に得られない場合がある。従って、本発明における銅の含有量のより好ましい範囲は、5～15重量%である。

【0010】 本発明においては、シリコンと銅を同時に堆積することにより、活物質薄膜が形成されていることが好ましい。また、活物質薄膜の厚み方向に銅の濃度分布が存在する場合には、集電体の近傍において銅の含有量が多くなるような濃度勾配を有していることが好ましい。集電体の近傍で、銅の含有量が多くなることにより、集電体近傍における薄膜の膨張及び収縮を抑制することができ、集電体近傍における充放電反応の際の応力の発生を抑制することができ、活物質薄膜が集電体から剥離するのを防止することができる。従って、充放電サイクル寿命特性をより向上させることができる。

【0011】 本発明における活物質薄膜の形成方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、またはCVD法などが挙げられる。スパッタリング法により形成する場合、シリコンのターゲットと銅のターゲットを並べて配置することによりシリコンと銅を同時に堆積することができる。また、真空蒸着法により形成する場合、例えば、シリコンの蒸着源と銅の蒸着源を並べて配置するこ

とによりシリコンと銅を同時に堆積することができる。また、シリコンと銅の合金の蒸着源を用いてもよい。CVD法により形成する場合、シリコンの原料ガスと銅の原料ガスを混合して用いることにより、シリコンと銅を同時に堆積することができる。

【0012】本発明において用いる集電体は、その上に活物質薄膜を良好な密着性で形成できるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、及びタンタルから選ばれる少なくとも1種の集電体が挙げられる。集電体は厚みの薄いものであることが好ましく、金属箔であることが好ましい。集電体は、リチウムと合金化しない材料から形成されていることが好ましい。集電体として特に好ましい材料としては、銅が挙げられる。従って、集電体は銅箔であることが好ましい。集電体として銅を用いる場合には、集電体からも銅が活物質薄膜中に拡散し、固溶する。集電体としては、表面が粗面化された金属箔であることが好ましく、銅箔としては表面が粗面化された銅箔である電解銅箔が好ましく用いられる。集電体の表面粗さRaは、0.01~1 μ mの範囲内であることが好ましい。

【0013】本発明における活物質薄膜は、充放電反応により、その厚み方向に切れ目が形成され、柱状に分離していることが好ましい。そして、柱状部分の底部は集電体に密着していることが好ましい。活物質薄膜が柱状に分離されることにより、柱状部分の周囲に空隙が形成されるため、充放電反応の際の活物質薄膜の膨張及び収縮を、この周囲の空隙によって吸収することができ、活物質薄膜の膨張及び収縮による応力が集電体にかかるのを抑制することができる。本発明においては、シリコンに銅が固溶されているので、このような柱状部分の体積の膨張及び収縮を低減することができ、集電体にかかる応力をさらに低減することができる。従って、充放電サイクル寿命特性をさらに向上させることができる。

【0014】本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示され

る。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0015】本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0017】〔電極の作製〕4インチ(約10cm)四方の単結晶シリコンをシリコンターゲットとして用い、このシリコンターゲットの表面に10mm \times 10mm、厚み1mmの銅チップを配置し、これをターゲットとしてスパッタリング法により活物質薄膜を形成した。具体的には、図3に示す装置を用い、ニッケル箔の上に銅が固溶した非晶質シリコン薄膜を活物質薄膜として形成した。図3に示す装置は、真空チャンバー1内に基板ホルダー2が設けられており、基板ホルダー2の上にニッケル箔からなる基板3が載せられている。基板3と対向して、ターゲット4が設けられており、ターゲット4には高周波電源5の一方が接続されており、他方は接地されている。また、基板ホルダー2も接地されている。真空チャンバー1には真空ポンプ6が取り付けられており、真空ポンプ6により、真空チャンバー1内が排気される。

【0018】ターゲット4として、上述のようにシリコンターゲットの上に銅チップを配置したものを用い、ニッケル箔からなる基板3の上に銅を固溶した非晶質シリコン薄膜を形成した。シリコンターゲットの上に銅チップを1個配置した場合と、銅チップを5個配置した場合の2種類の条件で、シリコン薄膜を形成した。銅チップを1個配置する場合には、シリコンターゲットの中心に銅チップを配置し、銅チップを5個配置する場合には、シリコンターゲットの中心に1個配置し、その周辺に均等に4個配置した。真空チャンバー1内部を4 \times 10 $^{-4}$ Pa以下になるまで排気した後、アルゴンガスを導入口が100sccmの流量で真空チャンバー1内に導入し、アルゴンのプラズマ7を発生させてスパッタリング

した。高周波電源5による投入電力は500Wとした。

【0019】上記の条件で形成された各シリコン薄膜について蛍光X線分析法により、薄膜の組成を分析した。試料面の中心から外側に向かって2cmごとに組成分析し、その平均値を算出し、シリコン薄膜内の銅の含有量を算出した。表1に結果を示す。

【0020】

【表1】

銅チップの個数	銅含有量(重量%)
1個	14±2
5個	30±3

【0021】表1に示すように、銅チップを1個配置した場合には、銅の含有量が14±2重量%であり、銅チップを5個配置した場合は銅の含有量は30±3重量%であった。

【0022】次に、基板として厚さ18μmの電解銅箔(表面粗さRa=0.188μm)を用い、この基板の上に、上記と同様の条件で銅を固溶したシリコン薄膜を厚み約6μmとなるように形成した。形成したそれぞれのシリコン薄膜について粉末X線回折により測定したところ、基板の銅のピークのみが検出された。従って、形成されたシリコン薄膜は非晶質であることが確認された。

【0023】以上のようにして片面にシリコン薄膜を形成した集電体を2cm×2cmの大きさに切り出し、電極とした。シリコンターゲットの上に銅チップ1個を載せて形成したものを実施例1の電極とし、シリコンターゲットの上に銅チップ5個を載せて形成したものを実施例2の電極とした。上記ニッケル箔上に形成したのと同様の条件でシリコン薄膜を形成しているの、実施例1の電極のシリコン薄膜には銅が14±2重量%含有されており、実施例2の電極のシリコン薄膜には銅が30±3重量%含有されていると考えられる。

【0024】なお、比較として、シリコンターゲットの上に銅チップを配置しない以外は、上記実施例と同様の薄膜形成条件で、上記と同様の電解銅箔上に非晶質シリ*

*コン薄膜を形成し、これを2cm×2cmの大きさに切り出し、比較例の電極とした。

【0025】実施例1の電極及び比較例の電極について二次イオン質量分析(SIMS)によりSi(シリコン)とCu(銅)の薄膜の厚み方向における元素分析を行った。図2は、この結果を示している。図2から明らかなように、実施例1の電極では、シリコン薄膜内に銅が含有されていることがわかる。また、粉末X線回折でシリコンと銅の金属間化合物が検出されていないことから、この銅はシリコン薄膜中においてシリコンと固溶体を形成していることがわかる。

【0026】〔電解液の作製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解させて電解液を作製した。

【0027】〔ピーカーセルの作製〕上記各電極を作用極として用い、図4に示すようなピーカーセルを作製した。図4に示すように、ピーカーセルは、容器11内に入れられた電解液中に、対極13、作用極14、及び参照極15を浸漬することにより構成されている。電解液12としては、上記電解液を用い、対極13及び参照極15としてはリチウム金属を用いた。

【0028】〔充放電サイクル寿命特性の測定〕上記のようにして作製したピーカーセルを、それぞれ25℃にて1mA/cm²の定電流で充放電試験を行った。参照極を基準とする電位が0Vに達するまで充電した後、参照極を基準とする電位が2.0Vに達するまで放電を行った。これを1サイクルの充放電とし、1サイクル目及び10サイクル目の放電容量を測定し、以下の式に定義される容量維持率を求めた。表2に、初期放電容量(1サイクル目の放電容量)と容量維持率を示す。なお、ここでは、作用極の還元を充電とし、作用極の酸化を放電としている。

【0029】容量維持率(%)=(10サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100

【0030】

【表2】

	銅含有量 (重量%)	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1	14±2	4.92	109.3
実施例2	30±3	3.31	53.6
比較例	0	5.48	101.1

【0031】表2の結果から明らかなように、実施例1の電極では、銅を含有することにより容量維持率が比較例に比べ高くなっており、充放電サイクル寿命特性が向上していることがわかる。

【0032】図1は、銅の含有量と10サイクル後の容量維持率との関係を示す図である。図1から明らかなように、本実施例の薄膜形成条件で形成したシリコン薄膜

においては、銅の含有量が20重量%以下である場合に特に良好な容量維持率が得られており、5~15重量%の範囲においてさらに良好な容量維持率が得られることがわかる。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、シリコンを主成分とした活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電

極において、充放電サイクル寿命特性をさらに向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 活物質薄膜であるシリコン薄膜中における銅の含有量と容量維持率との関係を示す図。

【図2】 本発明に従う実施例において作製した電極のシリコン薄膜中におけるSiとCuの厚み方向の元素分布を示す図。

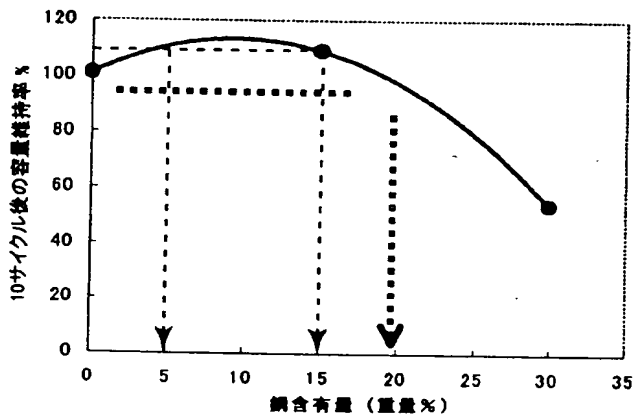
【図3】 本発明に従う実施例においてシリコン薄膜を形成するのに用いたスパッタ装置を示す模式的断面図。

【図4】 本発明の実施例において作製したピーカーセルを示す模式的断面図。

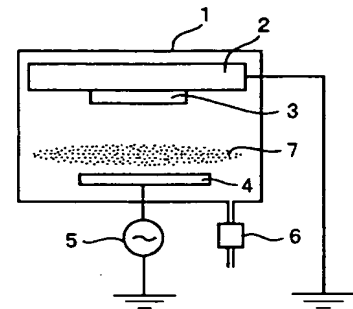
【符号の説明】

- 1…真空チャンバー
- 2…基板ホルダー
- 3…基板
- 4…ターゲット
- 5…高周波電源
- 6…真空ポンプ
- 7…アルゴン(Ar)プラズマ
- 11…容器
- 12…電解液
- 13…対極
- 14…作用極
- 15…参照極

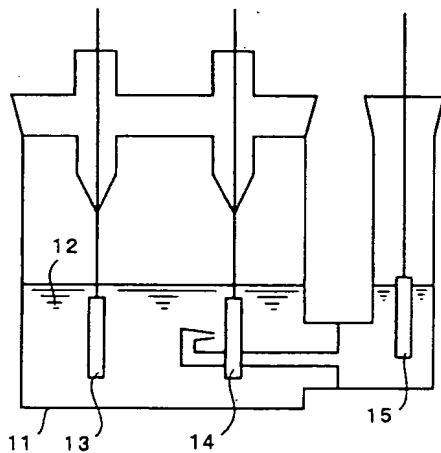
【図1】



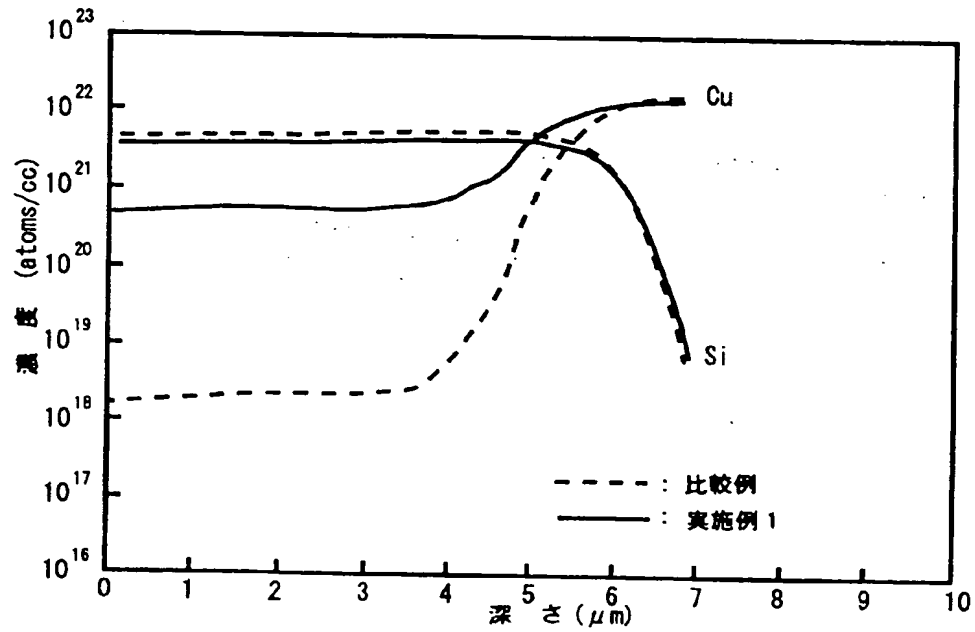
【図3】



【図4】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 大下 竜司
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 西村 康一
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK02 AK03 AL11 AM03
AM04 AM05 AM07 AM12 AM16
5H050 AA07 BA17 CA05 CA07 CB12
DA04 GA24 HA01